[AUS DEM HYGIENISCHEN INSTITUT DER UNIVERSITÄT JENA.]

Lane Medical Library

BESTIMMUNG DES FÜR DESINFECTIONSZWECKE MITTELS LAMPEN ODER DURCH FORMALIN BEZW. HOLZIN ERZEUGTEN FORMALDEHYDS.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

MEDICINISCHEN FACULTÄT

AN DER

UNIVERSITÄT JENA

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

IN DER

MEDICIN, CHIRURGIE UND GEBURTSHILFE

VORGELEGT

VON

PAUL STRÜVER
AUS WOLFENBÜTTEL.

LEIPZIG,
VEIT & COMP.
1897.

Genehmigt von der medicinischen Fakultät auf Antrag des Herrn Hofrat Prof. Gaertner.

Jena, im December 1896.

Prof. Dr. B. Riedel,
z. Z. Dekan der med. Fakultät.

Abgedruckt aus
„Zeitschrift für Hygiene und Infectionskrankheiten“. Band XXV.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

SEINER LIEBEN MUTTER

GEWIDMET

VOM VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/bestimmungdesfrd0000paul

Im März 1896 wurde dem hygienischen Institut zu Jena eine Lampe zur Erzeugung von Formaldehyd übersandt, mit der Bitte, sie auf ihre Brauchbarkeit hin zu prüfen. Durch Hrn. Prof. Dr. Gärtner wurde ich mit ihrer Prüfung betraut. Die Lampe war folgendermassen construirt. Ein cylindrisches Messinggefäss von etwa 1 Liter Inhalt, in halber Höhe durch einen Boden getheilt, wurde zur unteren Hälfte mit Methylalkohol, zur oberen mit Spiritus gefüllt. Ein Docht, umhüllt von einer Metallhülse, welche oben mit kleinen, stecknadelkopfgrossen Oeffnungen versehen war, reichte bis zum Boden des mit Methylalkohol gefüllten Raumes. Ein anderer Docht umgab die Metallhülse und fand sein Ende am Boden des mit Spiritus gefüllten Behälters. Letzterer Docht wurde angezündet. Dadurch wurde der Methylalkohol erwärmt, dessen Dämpfe durch jene kleinen Oeffnungen einen Ausweg fanden. Die Dämpfe wurden in einem 42 cm hohen Cylinder aufgefangen, welcher fest auf dem cylindrischen Messinggefäss aufsass. Am oberen Ende dieses Cylinders war ein Platinnetz ausgespannt; darüber war eine Haube gesetzt, die in der Mitte eine Esse hatte, durch welche die mittels unvollständiger Verbrennung des Methylalkohols erzeugten Formaldehyddämpfe ausströmen sollten.

Um ein Urtheil über die Brauchbarkeit der Lampe zu gewinnen, musste festgestellt werden, wie viel Formaldehyd gebildet wurde.

Zu dem Zwecke wurde an obige Esse ein gebogenes Glasrohr angeschlossen, dessen anderes Ende in eine Flasche gesteckt wurde, von welcher aus die Dämpfe in mehrere Flaschen weiter geleitet werden konnten. Jede der Flaschen war zum Theil mit Wasser gefüllt, zur Absorption der Formaldehyddämpfe. Hinter diesen Flaschen war eine mit Ammoniaklösung gefüllte Flasche angehängt zur Bildung von Hexamethylenamin, von welchem sich auch die geringste Spur durch die Reaction mit Arg. nitr., Bildung eines Silberspiegels, nachweisen lässt. Die bei der Durchleitung durch die Flaschen erzeugten Widerstände wurden mittels negativen Druckes überwunden, dessen Höhe in Centimetern Wasserhöhe abgelesen werden konnte.

Den Nachweis des durch die unvollständige Verbrennung des Methylalkohols über glühendem Platin entstandenen Formaldehyd führte ich in folgender Weise. Zunächst wurde, wie erwähnt, der Formaldehyd in Wasser aufgefangen. Diesem Waschwasser ward eine auf $^1/_{10}$ N.-Oxalsäure eingestellte Ammoniaklösung zugesetzt. Das Gemenge blieb, gut verschlossen, 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, da erst dann, nach Eschweiler,[1] die Umwandlung in Hexamethylenamin eine vollständige ist. Ob genügend Ammoniaklösung vorhanden war, erkennt man durch Bläuung von rothem Lakmuspapier nach Oeffnung des Verschlusses. Ein aliquoter Theil des 24 Stunden alten Gemisches wurde mit $^1/_{10}$ N.-Oxalsäurelösung titrirt, wobei Lakmuslösung als Indicator diente und so die Menge des in diesem Theile und weiter des in dem ganzen Gemenge noch vorhandenen Ammoniaks bestimmt. Durch Subtraction dieses Werthes von dem Ammoniakwerth, welcher ursprünglich dem Waschwasser zugesetzt war, ergab sich die Menge des zur Bildung von Hexamethylenamin verbrauchten Ammoniaks.

Es bilden sich aus:

$$\underbrace{4NH_3}_{68} + \underbrace{6CH_2O}_{180} = \underbrace{(CH_2)_6N_4}_{140} + 6H_2O.$$

Darauf folgt, wenn a = das verbrauchte Ammoniakgemenge, x = der erzeugte Formaldehyd ist,

$$68 : 180 = a : x$$

$$x = \frac{180 \cdot a}{68}.$$

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung wurde ein aliquoter Theil des 24 Stunden alten Ammoniak-Waschwassergemenges bis zur Gewichtscon-

[1] *Berichte der chemischen Gesellschaft.* Bd. XXII. S. 1929 ff. — *Annalen der Chemie.* Bd. CCLVIII.

stanz eingetrocknet und aus dem Gewicht des Rückstandes das Gewicht der gesammten Menge des Hexamethylenamins bestimmt.

Zu einem Vergleich der titrimetrisch und gewichtsanalytisch erhaltenen Resultate musste aus dem bei der ersten Methode verbrauchten Ammoniak das erhaltene Hexamethylenamin berechnet werden. Es ist:

$$\underbrace{4\,NH_3}_{68} + \underbrace{6\,CH_2O}_{180} = \underbrace{(CH_2)_6N_4'}_{140} + 6\,H_2O$$

$$68 : 140 = a : y$$

wobei a die verbrauchte Ammoniakmenge, y das Hexamethylenamin bedeutet.

$$y = \frac{140 \cdot a}{68}.$$

Zur Selbstcontrole habe ich stets sowohl die titrimetrische als auch die gewichtsanalytische Bestimmung ausgeführt.

Nach diesen allgemeinen Erörterungen gehe ich zur Beschreibung und kurzen Aufzählung der angestellten Versuche über.

Versuch I.

Das Cylindergefäss jener oben beschriebenen Lampe wurde mit 300 ccm des stets verwendeten chemisch reinen, acetonfreien Methylalkohols von Kahlbaum, Berlin, gefüllt. Eben so viel Spiritus wurde in das Brenngefäss geschüttet und am Docht entzündet. Nach $^3/_4$ Stunden wurde die Spiritusflamme verlöscht und der nicht verdunstete Methylalkohol zurückgemessen, wobei sich ergab, dass 80 ccm Methylalkohol verbrannt waren, welche $63 \cdot 4736$ grm wiegen. Die Formaldehyddämpfe waren in Wasser aufgefangen worden, dem 300 ccm Ammoniaklösung zugesetzt wurde. Nach 24 Stunden ergab die Titration, dass 60 ccm des Gemenges, welches 820 ccm betrug, $82 \cdot 8$ ccm Oxalsäurelösung bis zum Farbenumschlag beanspruchten. Demnach würden die 820 ccm $1131 \cdot 6$ ccm Oxalsäurelösung beansprucht haben.

Die verwendete Ammoniaklösung gebrauchte, wie titrimetrisch festgestellt war, für 1 ccm $4 \cdot 96$ ccm $^1/_{10}$ N.-Oxalsäurelösung, also entsprechen die $1131 \cdot 6$ ccm zur Rücktitration verbrauchten Oxalsäurelösung $\frac{1131 \cdot 6}{4 \cdot 96} = 228 \cdot 11$ ccm Ammoniaklösung, somit waren $300 - 228 \cdot 11 = 71 \cdot 89$ ccm Ammoniaklösung zur Bildung von Hexamethylenamin verbraucht. In den pro 1 ccm Ammoniaklösung erforderlichen $4 \cdot 96$ ccm Oxalsäurelösung sind enthalten $4 \cdot 96 . 0 \cdot 0063$ grm $= 0 \cdot 031248$ grm Oxalsäure. Da 17 Gewichtstheile Ammoniak 63 Gewichtstheile Oxalsäure zur Bildung von oxalsaurem Ammoniak verbrauchen, so verhält sich:

$$1 \cdot 7 : 6 \cdot 3 = 0 \cdot 013\,248 : x$$

$$x = 0 \cdot 008\,432,$$

d. h. in einem Liter unserer Ammoniaklösung sind 8·432 grm NH_3, in 71·89 ccm sind 0·60 603 grm NH_3 enthalten.

68 Gewichtstheile Ammoniak erfordern 180 Gewichtstheile Formaldehyd zur Bildung von Hexamethylenamin,

$$\underbrace{4NH_3}_{68} + \underbrace{6CH_2O}_{180} = \underbrace{6(CH_2)_6N_4}_{140} + 6H_2O$$

somit ergiebt sich die Gleichung:

$$68 : 180 = 0·60\,603 : x$$
$$x = 1·5895 \text{ grm Formaldehyd.}$$

Es sind also durch die unvollständige Verbrennung von 63·4736 grm Methylalkohol 1·5895 grm Formaldehyd entstanden, oder da sich das Gewicht des verbrauchten Methylalkohols zu dem des erhaltenen Formaldehyds wie $100 : x$ verhält, so ist $\frac{100 . 1·5895}{63·4736} = 2·51$ Proc. des Methylalkohols in Formaldehyd umgewandelt worden.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung wurden 25 ccm des Gemenges im Vacuum bei 45° C. (Legler[1]) bis auf etwa 1 ccm verdampft, welcher dann über Schwefelsäure vollständig getrocknet wurde. Der erhaltene Rückstand wog 0·0378 grm, so dass in 820 ccm 1·2398 grm Hexamethylenamin enthalten war.

Zum Vergleich wurde der nach der titrimetrischen Methode erhaltene Formaldehyd in Hexamethylenamin umgerechnet. Es ist:

$$\underbrace{6CH_2O}_{180} + \underbrace{4NH_3}_{68} = \underbrace{(CH_2)_6N_4}_{140} + 6H_2O$$
$$68 : 140 = 0·60\,603 : x$$
$$x = 1·2477.$$

Die titrimetrische Methode ergiebt also 1·2477 grm Hexamethylenamin.

Also beträgt der Unterschied zwischen der titrimetrischen und gewichtsanalytischen Bestimmung nur 8·9 mg.

Versuch II.

Ein weiterer Versuch, welcher mit der gleichen Lampe angestellt wurde, ergab titrimetrisch wie gewichtsanalytisch ungefähr das gleiche Resultat, nämlich 2·8 Procent Nutzeffect.

Diese ungünstigen Resultate bewogen mich, die anderen bis jetzt bekannten Apparate zur Formaldehyderzeugung aus unvollständig verbranntem Methylalkohol auf ihre Leistungsfähigkeit hin zu prüfen.

[1] *Bericht der chemischen Gesellschaft.* Bd. XVI. S. 1333 ff.

Die ersten bekannten Versuche hat wohl Tollens[1] angestellt. Er veröffentlichte im Jahre 1883 in den „Landwirthschaftlichen Versuchsstationen“ eine ausführliche Arbeit über Formaldehyd. Der Chemiker erhielt mit seinen genauen Apparaten im besten Falle 31 Procent. Es fragte sich nun, ob mit den gewöhnlich zur Verfügung stehenden Apparaten und unter den gewöhnlichen Verhältnissen sich ein gleich günstiges Resultat erzielen lasse. Ich hielt mich möglichst genau an die Vorschriften, wie sie Tollens in oben erwähnter Abhandlung gab.

Der von mir benutzte Apparat war der folgende. Ein Rohr wurde nach rechts und links etwas ausgezogen und fast rechtwinkelig gebogen. In der Mitte befanden sich zwei Spiralen aus dünnem Platinblech. Der eine Schenkel des Rohres wurde in einen Kolben, welcher Methylalkohol enthielt, geleitet; dieser Kolben stand in einem Wasserbade, welches auf bestimmter Temperatur, nach Tollens[2] Angabe am besten auf 45 bis 50° C. gehalten wurde. Eine andere Röhre ging von dem Kolben an eine Wasserstrahlpumpe, deren Luft behufs Austrocknung erst durch eine Röhre mit Chlorcalcium geblasen wurde. Vor dem Chlorcalciumrohr war eine grössere Flasche eingeschaltet, die eine genügende Wassermenge mit darüber gelagerter Oelschicht enthielt. Ein dahinein gestecktes graduirtes Rohr gestattete den Druck abzulesen, unter welchem das Gefäss mit Methylalkohol stand. Der andere Schenkel jenes gebogenen ersten Rohres, welches das Platin enthielt, wurde in eine Flasche geleitet, welche zur Abkühlung in einem Wasserbade stand. Jenseits derselben wurden je nach Bedarf verschiedene Flaschen mit Wasser eingeschaltet und als letzte gestattete eine mit Ammoniaklösung gefüllte Flasche zu prüfen, ob auch nicht die geringste Menge Formaldehyd entwichen war.

Die Versuche wurden in verschiedener Weise variirt, theils durch Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur des Wasserbades, theils durch Erhöhung oder Verminderung des Druckes. Die Angaben Tollens, dass bei höheren Temperaturen die Ausbeute an Formaldehyd geringer wurde, kann ich nur bestätigen und führe daher im Folgenden nur die Versuche an, welche bei einer Temperatur von 45 bis 50° C. angestellt waren. Die Verschiedenheit des Druckes gab mir keine nennenswerthen Unterschiede. Bei zu starkem Drucke war mit der Eventualität zu rechnen, dass das Glasrohr, in welchem sich die Platinspiralen befanden, zersprang.

Bei Beginn des Versuches wurde die das Platin enthaltende Röhre angewärmt, das Wasserbad auf eine Temperatur von 40° gebracht. Sobald das Platin ins Glühen kam, wurde die Wasserstrahlpumpe geöffnet und die Umwandlung des Methylalkohols in Formaldehyd ging vor sich.

[1] *Landwirthschaftliche Versuchsstation.* Bd. XXIX. S. 355.

[2] *Bericht der chemischen Gesellschaft.* Bd. XIX. S. 2133.

Versuch I.

Verbrannt wurden 76 ccm oder 60·3 grm Methylalkohol. Den in Wasser aufgefangenen Dämpfen wurden 260 ccm Ammoniaklösung zugesetzt, wodurch die Gesammtmenge der Flüssigkeit auf 637 ccm stieg. Bei der nach 24 Stunden vorgenommenen Titration wurden für 310 ccm der Mischflüssigkeit 109·1 ccm Oxalsäurelösung verbraucht, für 637 ccm also 231·656 ccm. Es ergab sich demnach ein Gehalt von $\frac{231 \cdot 656}{5 \cdot 11} = 45 \cdot 33$ ccm Ammoniaklösung, demnach waren zur Bildung des Hexamethylenamins 214·67 ccm Ammoniaklösung oder 1·8648 grm NH_3 verbraucht. Diese entsprechen nach der ober vermerkten Formel:

$$68 : 180 = 1 \cdot 8648 : x$$

4·936 grm Formaldehyd, d. h. es sind 8·185 Procent Methylalkohol in Formaldehyd umgewandelt.

Die Wägung ergab in 50 ccm der Mischflüssigkeit einen Rückstand von 0·3012 grm, somit in 637 ccm 3·8373 grm Hexamethylenamin. Die titrimetrisch gefundene Formaldehydmenge von 4·936 grm entspricht nach der früher angegebenen Formel:

$$68 : 140 = 1 \cdot 8648 : x$$

3·8393 grm Hexamethylenamin.

Die Differenz beider Bestimmungsmethoden beträgt also nur 2 mg.

Die übrigen Versuche wurden auf gleiche Weise berechnet. Ich kann mich also damit begnügen, die Modificationen und die verbrannten Mengen des Methylalkohols sowie die gewonnenen Resultate anzugeben.

Versuch II

wurde unter gleichen Verhältnissen angestellt. Verbrannt waren 39 ccm oder 30·95 grm Methylalkohol. Erhalten wurde nach Zusatz von 350 ccm Ammoniaklösung 795 ccm Mischflüssigkeit. Durch Titration wurden 233·653 ccm Ammoniakflüssigkeit neutralisirt; verbraucht waren demnach 116·347 ccm oder 0·9729 grm NH_3. Die Menge des erhaltenen Formaldehyds beträgt also 2·2756 grm oder 8·34 Procent des verbrannten Methylalkohols.

Die gewichtsanalytische Bestimmung ergab in 50 ccm einen Rückstand von 0·1249 grm, in 795 ccm demnach 1·9859 grm, während ich nach der Berechnung und der titrimetrischen Bestimmung 2·0032 grm Hexamethylenamin hätte erhalten müssen.

Die Differenz beider Berechnungsmethoden beträgt also 17 mg.

Versuch III.

Bei diesem Versuche wurde die eine Spirale aus Platinblech durch eine von Platindraht ersetzt. Verbrannt wurden 43 ccm oder 34·117 grm Methylalkohol. Durch die Titration ergab sich, dass zur Umwandlung des Formaldehyds in Hexamethylenamin 134·01 ccm Ammoniakflüssigkeit oder 1·1207 grm NH_3 nöthig waren. Die Menge des gewonnenen Formaldehyds berechnete sich auf 2·966 grm oder 9·28 Proc. des verbrannten Methylalkohols.

Gewichtsanalytisch erhielt ich aus 50 ccm Mischflüssigkeit einen Rückstand von 0·1978 grm, in 585 ccm demnach 2·3144 grm, während die titrimetrische Berechnung 2·3073 grm Hexamethylenamin ergab. Die Differenz betrug also 7 mg.

Versuch IV.

Es wurde der stärkste mir zu Gebote stehende Druck angewendet, wodurch sich wohl das weniger günstige Resultat erklärt.

Verbrannt wurden 49 ccm oder 38·88 grm Methylalkohol. Zur Umbildung in Hexamethylenamin waren 115 ccm Ammoniaklösung oder 0·96174 grm NH_3 erforderlich. Ich erhielt 2·546 grm Formaldehyd oder 6·55 Procent des verbrauchten Methylalkohols.

Die Gewichtsanalyse ergab in 50 ccm Waschwasser einen Rückstand von 0·191 grm, in Summa demnach 1·9711 grm Hexamethylenamin, während nach der titrimetrischen Berechnung 1·98 grm hätten gefunden werden müssen. Die Differenz beträgt demnach 8·9 mg.

Versuch V.

Bei diesem Versuche wurde das Wasserbad auf einer constanten Temperatur von 50° C. gehalten, der Druck war derselbe wie bei Versuch I.

Verbrannt wurden 102 ccm oder 80·93 grm Methylalkohol. Es ergab sich bei einem Verbrauche von 295·16 ccm Ammoniaklösung mit einem Gewichte von 2·4306 grm NH_3, dass ich $6·4340_5$ grm Formaldehyd oder 7·95 Procent des verbrannten Methylalkohols erhalten hatte.

Die Gewichtsanalyse ergab als Rückstand in 50 ccm Mischflüssigkeit 0·4223 grm, in der Gesammtmenge von 592 ccm 5·0010 grm Hexamethylenamin, während ich laut titrimetrischer Berechnung 5·0042 grm hätte erhalten sollen; Differenz: 3·2 mg.

Versuch VI.

Dieser Versuch ward dahin modificirt, dass das Wasserbad auf einer constanten Temperatur von 30 bis 35° gehalten wurde, wodurch sich auch ein stärkerer Druck nothwendig machte, um die Spiralen im Glühen zu zu erhalten.

Verbrannt wurden 65 ccm oder 49·57 grm Methylalkohol. Die Formaldehyddämpfe erheischten zur Bildung von Hexamethylenamin 166·695 ccm Ammoniaklösung oder 1·3727 grm NH_3. Die Titration ergab 3·6336 grm Formaldehyd oder 7·33 Procent des verbrannten Methylalkohols.

Gewichtsanalytisch erhielt ich in 50 ccm der Mischflüssgkeit einen Rückstand von 0·1978 grm, in der Gesammtmenge war demnach 2·8127 grm, während die titrimetrische Berechnung 2·826 grm Hexamethylenamin ergab. Die Differenz betrug also 14 mg.

Die Versuche ergeben die Bestätigung der Angaben Tollens, dass die Ausbeute an Formaldehyd bei einem Wasserbade von constanter Temperatur von etwa 45° und bei mässigem Druck am ausgiebigsten ist; indessen gelang es mir nicht so hohe Procente zu erzielen, während jener bis zu 31 Procent erlangte, bekam ich im höchsten Falle 9·28 Procent.

Der Tollens'sche Apparat ist für den Gebrauch in der Praxis zu unhandlich. Er selbst gab an, dass für die Praxis zur Erzeugung von Formaldehyddämpfen eine einfache Spirituslampe[1] genüge, welche anstatt mit Spiritus mit Methylalkohol gefüllt sei und über die ein Geflecht von Platindraht gehalten würde. Mit dieser Lampe habe ich keine Versuche angestellt.

Für die Praxis geeigneter erschien die Lampe, welche Dieudonné[2] angab. Er benutzte eine Löthlampe nach G. Barthel, welche ihm von Hrn. Krell in Dresden zur Verfügung gestellt war. Die Lampe wird mit reinem Methylalkohol etwa bis zum zweiten Drittel gefüllt und darauf fest verschlossen. Sodann wird das Dochtrohr der Lampe erwärmt, bis Alkoholdämpfe entweichen. Diese werden angezündet, worauf sich sehr bald eine Stichflamme entwickelt, in welche ein Platinnetz gehalten wird. Sobald dieses glühend geworden ist, wird es in das Ausströmungsrohr gesteckt und die Flamme ausgelöscht; die Formaldehydentwickelung geht dann unbehindert vor sich, so lange sich noch Methylalkohol in der Lampe befindet. Die Lampe hat jedoch unter anderem den Fehler, dass ein Nachfüllen von Methylalkohol unmöglich ist, und sie muss nach der Füllung immer von Neuem in Gang gesetzt werden.

Bei meinen Versuchen schloss ich an die Lampe eine Glasröhre an, deren eines Ende ausgezogen, rechtwinkelig gebogen und in eine Flasche geleitet war. Daran waren, wie bei dem Tollens'schen Apparate, mehrere Flaschen angeschlossen, in deren letzter sich zur Controle Ammoniaklösung befand, die mit einer Saugpumpe in Verbindung stand. Die Höhe des negativen Druckes, mit welchem gearbeitet werden musste, be-

[1] *Bericht der chemischen Gesellschaft.* Bd. XXVIII. S. 261.

[2] *Mittheilungen aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt.* Bd. XI. S. 534.

stimmte ich mittels einer Röhre, deren einer Schenkel eine Scala trug. Bei Beginn des Versuches wurde nach kurzer Erwärmung des Dochtrohres die Saugpumpe geöffnet; das Platinnetz, welches schon vorher in die Ausströmungsöffnung gesteckt war, kam von selbst ins Glühen.

Versuch I.

Das Platinnetz wurde spiralig locker gewickelt, die Lampe mit 125 ccm oder 99·18 grm Methylalkohol gefüllt und vollständig ausgebrannt. Es wurde ein negativer Druck angewendet, der die Wassersäule 20 bis 23 ccm hob. Der die Formaldehyddämpfe absorbirenden Flüssigkeit wurden 345 ccm einer Ammoniaklösung zugesetzt, von welcher 10 ccm 52·6 ccm Oxalsäure erforderten, und wodurch die Menge der Mischflüssigkeit auf 830 ccm stieg. Nach 24 Stunden ergab die Titration, dass 260 ccm der Mischflüssigkeit bis zum Farbenumschlag 98·8 ccm Oxalsäure gebrauchten, 830 ccm demnach 315·4 ccm. Dadurch berechnete sich die Menge der zur Bildung von Hexamethylenamin nöthigen Ammoniaklösung auf 285·04 ccm, die 2·5488 grm NH_3 enthielten. Es hatten sich also 6·7469 grm Formaldehyd gebildet = 6·81 Procent des verbrannten Methylalkohols.

Die gewichtsanalytische Bestimmung ergab in 25 ccm des Mischwassers einen Rückstand von 0·158 grm, in 830 ccm waren demnach $5·2452_7$ grm Hexamethylenamin, während die titrimetrische Berechnung 5·2476 grm $(CH_2)_6N_4$ ergiebt. Die Differenz von 2·4 mg ist verschwindend wenig.

Versuch II.

Das Platinnetz wird fester aufgerollt, und es wird ein negativer Druck angewendet, der die Wassersäule 45 ccm hoch hebt. Verbrannt wurden 150 ccm oder 119·01 grm Methylalkohol. Durch die Titration wurde zur Bildung von Hexamethylenamin ein Verbrauch von 174·61 ccm Ammoniaklösung oder $1·5633_6$ grm NH_3 nachgewiesen. Dadurch berechnete sich der Formaldehydgehalt der 710 ccm betragenden Flüssigkeitsmenge auf 4·1236 grm oder auf 3·5 Procent des verbrannten Methylalkohols. Die gewichtsanalytische Controlbestimmung ergab in 25 ccm 0·1136 grm Hexamethylenamin, in 710 ccm Mischwasser demnach 3·2262 grm, während die titrimetrische Berechnung 3·21 868 grm ergab; Differenz also 7 mg.

Versuch III.

Das Platinnetz wurde locker gewickelt und ein negativer Druck angewendet, der die Wassersäule auf 35 ccm hob. Verbrannt wurden 85 ccm oder 67·44 grm Methylalkohol. Der die Formaldehyddämpfe enthaltenen Flüssigkeit wurden 200 ccm Ammoniaklösung zugesetzt, so dass die Menge der Flüssigkeit auf 485 ccm stieg. Die Titration ergab, dass 120 ccm Waschwasser 69 ccm Oxalsäure bedurften, die Gesammtmenge demnach 278·88 ccm.

Der Verbrauch der Ammoniaklösung betrug 146·98 ccm oder 1·3043 grm NH_3. Die Rechnung ergab, dass 3·4525 grm Formaldehyd enthalten waren oder 5·15 Procent des verbrannten Methylalkohols.

Die Controlbestimmung der Wägung liess in 25 ccm Mischflüssigkeit 0.1381 grm Hexamethylenamin, in 485 ccm demnach 2·6791 grm finden, während die titrimetrische Berechnung 2·6855 grm ergab; die Differenz betrug mithin 6 mg.

Versuch IV.

In die Ausströmungsöffnung der Lampe wurden 2 Platinspiralen gesteckt. Der angewendete negative Druck hob die Wassersäule auf 20 bis 25 cm. Verbrannt wurden 44 ccm oder 34·91 grm Methylalkohol. Die Titration liess bei einer Gesammtmenge von 560 ccm Mischwasser bis zur Neutralisation einen Verbrauch von 472·73 ccm Oxalsäurelösung erkennen. Dadurch berechnete sich der Verbrauch von Ammoniak auf 0·9847 grm. Formaldehyd waren also 2.577 grm enthalten oder 7·38 Procent des verbrannten Methylalkohols.

Die gewichtsanalytische Bestimmung fiel ungünstig aus, da meine Porzellanschale mit Schwefelsäure bespritzt worden war, ein Fehler, der leider erst beim Reinigen der Schale bemerkt wurde. Ich hätte in 25 ccm Mischflüssigkeit einen Rückstand von 0·0941 grm, demnach in 560 ccm 2·1078 grm erhalten haben müssen, während die titrimetrische Bestimmung nur 2·0273 grm lieferte, Differenz demnach 80 mg.

Die folgenden Versuche wurden bei einem negativen Drucke angestellt, welcher meine Wassersäule auf 20 bis 25 ccm hob, da dieser Druck sich, wie aus Versuch I und II hervorgeht, als der vortheilhafteste herausgestellt hatte.

Versuch V.

In die Ausströmungsöffnung wurden wieder 2 Platinspiralen gesteckt. Verbrannt wurden 150 ccm oder 119·013 grm Methylalkohol. Die Titration ergab einen Verbrauch von 4·0083 grm NH_3, wodurch sich die erhaltene Formaldehydmenge auf 10·6103 grm oder auf 8·91 Procent des verbrannten Methylalkohols berechnete.

Die Gewichtsanalyse ergab in der Gesammtmenge der Mischflüssigkeit 8·2524 grm Hexamethylenamin, die titrimetrische Bestimmung dagegen 8·2532 grm. Die Differenz betrug also 8 mg.

Versuch VI.

Die Spirale wurde ganz lose gewickelt. Verbrannt wurden 125 ccm Methylalkohol. Die Titration bedurfte zur Neutralisation 196·25 ccm Oxalsäurelösung, wonach sich der Verbrauch an Ammoniak auf 3·6813 grm

berechnete. Demnach belief sich die Menge des erhaltenen Formaldehyds auf 9·7447 grm oder 9·82 Procent des verbrannten Methylalkohols.

Die gewichtsanalytische Bestimmung ergab in 25 ccm Mischflüssigkeit 0·1923 grm Hexamethylenamin, ein Resultat, welches sich in diesem Falle mit der titrimetrischen Rechnung bis auf die vierte Stelle deckt.

Versuch VII.

Verbrannt wurden unter gleichen Bedingungen nur bei ganz minimal erhöhtem Drucke 150 ccm Methylalkohol. Die Titration ergab einen Verbrauch von 3·8371 grm NH_3, d. h. es wurden 10·157 grm oder 8·54 Proc. des verbrannten Methylalkohols an Formaldehyd erhalten.

Die Gewichtsanalyse ergab in den 940 ccm Mischflüssigkeit 7·896 grm Hexamethylenamin, die titrimetrische Berechnung dagegen 7·8999 grm; die Differenz betrug also 3 mg.

Versuch VIII.

Unter den gleichen Bedingungen wie bei Versuch VI wurden 156 ccm oder 123·77 grm Methylalkohol verbrannt. Verbraucht zur Bildung des Hexamethylenamins waren 4·6712 grm NH_3. Der Formaldehydgehalt berechnete sich auf 12·3649 grm oder 9·99 Proc. des verbrannten Methylalkohols.

Die Controlbestimmung mittels Wägung ergiebt die Richtigkeit der titrimetrischen Berechnung. Denn ich habe in 1020 ccm Mischflüssigkeit 9·6125 grm Hexamethylenamin mittels Wägung erhalten, die titrimetrische Bestimmung ergab 9·6171 grm; die Differenz betrug 5 mg.

Fasse ich nunmehr die Resultate aus den angeführten Versuchen zusammen, so ergeben sich folgende Tabellen.

I. Versuche mit dem Tollens'schen Apparate.

Verbrannt wurden an Methylalkohol	Es wurden an Formaldehyd erhalten grm	Das sind v. d. verbrannten Methylalkohol Procent	Temp. des Wasserbades Grad Cels.	Verwendetes Platin	Druck
76 ccm = 60·3 grm	4·936	8·185	38—42	2 Spiralen aus Platinblech	mittel
39 „ = 30·95 „	2·5756	8·34	38—42	desgl.	„
43 „ = 34·117 „	2·966	9·28	38—42	1 Spir. aus Platinblech, eine aus Platindraht	„
49 „ = 38·88 „	2·546	6·55	38—42	desgl.	sehr stark
102 „ = 80·93 „	6·434	7·95	50	2 Spir. aus Platinblech	mittel
65 „ = 49·57 „	3·6336	7·33	30—35	desgl.	stark

II. Versuche mit der Lampe von Dieudonné-Krell.

Verbrannt wurden an Methylalkohol	Es wurden an Formaldehyd erhalten grm	Das sind von dem verwendeten Methylalkohol Procent	Verwendetes Platin	Der negative Druck hob die Wassersäule in der Röhre ccm
125 ccm = 99·18 grm	6·7469	6·81	Ein spiralig locker gewickeltes Platinnetz	20—25
150 „ = 119·01 „	4·1236	3·5	Platinnetz wird fester gewickelt	45
85 „ = 67·44 „	3·4525	5·12	Locker gewickeltes Platinnetz	35
44 „ = 34·91 „	2·577	7·38	2 Platinspiralen	20—25
150 „ = 119·01 „	10·6103	8·91	desgl.	20—25
125 „ = 99·18 „	9·7447	9·82	Eine sehr lose gewickelte Spirale	20—25
150 „ = 119·01 „	10·157	8·54	desgl.	26—28
156 „ = 123·77 „	12·3649	9·99	desgl.	20—25

Aus diesen Tabellen geht hervor, dass die Lampe von Dieudonné-Krell ungefähr die gleichen Resultate ergiebt wie der Tollens'sche Apparat. Als mittleren Durchschnittswerth erhalte ich bei dem Tollens'schen Apparat ca. 8 Procent, bei der Lampe 7·5 Procent. Berechne ich aber aus den drei letzten Lampenversuchen, als den unter normal günstigen Bedingungen angestellten, das Mittel, so ergiebt sich ein Durchschnittswerth von 9·32 Procent. Der meiste Formaldehyd wurde erhalten, wenn eine lose gewickelte Spirale und ein negativer Druck von 20 bis 25 ccm Wassersäule zur Verwendung kamen.

Noch während ich mit diesen Versuchen beschäftigt war, erschien eine Abhandlung über Formaldehyd von C. Krause,[1] welcher die gleiche Lampe anwendete, nur dass er an das Ausströmungsrohr eine bewegliche Klappe mit engerem Rohr anbrachte; letztere wurde heruntergeklappt, sobald nach Erwärmung des Dochtrohres eine Stichflamme entstanden war. Ich ahmte diesen Mechanismus nach und fand ihn insofern praktischer, als dadurch das Verlöschen der Flamme bedeutend erleichtert wurde.

C. Krause liess jedoch das Platin ganz weg. Zwar ergab sich, dass auch ohne Platin Formaldehyddämpfe entströmten, doch war, wollte man eine grössere Menge Methylalkohol verbrennen, mit dem Uebelstande zu kämpfen, dass die Formaldehyderzeugung sehr bald nachliess, weil das

[1] *Monatshefte für praktische Thierheilkunde.* Bd. VII. Hft. 5.

Dochtrohr erkaltete. Bei längerer Dauer des Processes dürfte man also kaum ohne Platingeflecht auskommen. Dadurch, dass der Apparat sehr bald versagte, war es mir auch nicht möglich eine genauere Berechnung darüber anzustellen, wie viel Formaldehyd erzeugt wurde.

An diese Versuche schloss ich einige Desinfectionsversuche an. Dazu wurde ein eiserner Schrank benutzt, welcher 880 Liter fasste und ziemlich luftdicht verschliessbar war. An einer Seite befand sich eine runde Oeffnung, welche für das Ausströmungsrohr der Lampe passte. In Bouillon cultivirte und auf sterilisirte Leinwandstückchen gestrichene Diphtherie-Bact. coli und Typhusbacillen, sowie Streptokokken, ferner Milzbrandsporen an Seidenfäden wurden theils offen, theils von einem sterilen Stück Schreibpapier bedeckt nicht nur auf den Boden des Schrankes, wohin auch eine Choleraagarcultur in einem Schälchen gebracht wurde, sondern auch auf drei Brettchen gelegt, welche an Fäden in verschiedener Höhe hingen, ausserdem wurden mit denselben Mikroben bestrichene Leinwandläppchen an der Wand in ein Drittel Höhe des Schrankes mit Eiweiss angeklebt und der Wirkung der Formaldehyddämpfe ausgesetzt. Die eine Hälfte der Mikroben wurde trocken, die andere feucht verwendet.

Die Lampe wurde mit 110 ^{ccm} Methylalkohol gefüllt und leer gebrannt, wodurch, wie früher berechnet, etwa 7·5 ^{grm} Formaldehyd erzeugt wurden. Nach dem Verlöschen der Lampe blieb der Schrank, möglichst luftdicht verschlossen, unberührt stehen, um nach 24 Stunden geöffnet zu werden. Die Choleraagarculturen wurden in Peptonwasser (1 Procent) übertragen, die mit Bact. coli getränkten Leinwandläppchen wurden in 3 Procent Peptonwasser, die an Seidenfäden getrockneten Milzbrandsporen, wie die mit Diphtheriebacillen getränkten Leinwandläppchen wurden in Bouillon gelegt, während die mit Typhusbacillen und Streptokokken getränkten Läppchen in Gelatine gethan und dann auf Platten ausgegossen wurden. Nirgends konnte ein Wachsthum nachgewiesen werden.

In einem zweiten Versuche wurden nur 60 ^{ccm} Methylalkohol verbrannt, wodurch, vgl. frühere Versuche, etwa 3·8 ^{grm} Formaldehyd erzeugt wurden. Die Anordnung der Mikroben war die gleiche wie beim ersten Versuche, nur dass Milzbrandsporen diesmal nicht mit verwendet waren. Auch hier ergab sich nach 24 Stunden ein volles Abgestorbensein der Mikroben.

Die Resultate dieser Versuche decken sich vollständig mit denen von Dieudonné, C. Krause und Walter. Ich glaubte daher von weiteren Controlversuchen absehen zu sollen. Ausserdem erschien um diese Zeit eine Arbeit von Pfuhl.[1] Auch seine Resultate sind mit den meinigen conform.

[1] Pfuhl, Ueber d. Desinfectionskraft d. Formaldehyds. *Zeitschrift für Hygiene und Infectionskrankheiten.* Bd. XXIII.

Um aber zu wissen, ob die von Pfuhl benutzte Lampe die gleiche Menge Formaldehyd erzeugte wie die von mir angewendete, bat ich ihn um die Zusendung derselben, welcher Bitte Pfuhl in liebenswürdigster Weise entsprach. Diese Lampe ist ähnlich wie die von mir benutzte construirt, nur ist das Ausströmungsrohr im spitzen Winkel eingefügt. Ausserdem zeigt sie insofern eine Verbesserung, als sie ein Mundstück besitzt, welches nach Einführung des Platingeflechtes auf das Ausströmungsrohr aufgesetzt wird, wodurch sowohl ein leichteres Verlöschen der Flamme als auch eine bessere Regulirung der Thätigkeit der Lampe ermöglicht wird.

Es seien zwei Versuche erwähnt.

Der erste Versuch ist genau nach den Angaben Pfuhl's gemacht worden. Verbrannt wurden 82 ccm oder 65·08 grm Methylalkohol. Erhalten wurde nach Zusatz von 350 ccm Ammoniaklösung 910 ccm Mischflüssigkeit. Durch Titration wurden 74·88 ccm Ammoniaklösung neutralisirt, demnach sind 275·12 ccm oder 2,2169 grm NH_3 verbraucht worden. Die Menge des erhaltenen Formaldehyds beträgt somit 5·8683 grm oder 9·02 Procent des verbrannten Methylalkohols.

In einem anderen Versuche wurde ein dichteres Platingeflecht verwendet. Verbrannt wurden 80 ccm oder 63·4736 grm Methylalkohol. Die Die Formaldehyddämpfe erheischten zur Bildung von Hexamethylenamin 226·69 ccm Ammoniaklösung oder 2·149 grm NH_3. Die Titration ergab 5·6883 grm Formaldehyd oder 8·95 Procent des verbrannten Methylalkohols.

Es ist also die Ausbeute der Pfuhl'schen Lampe unter gleichen Versuchsbedingungen ungefähr die gleiche, wie die von mir zu oben angeführten Versuchen verwendete. Da die Resultate der Pfuhl'schen Untersuchungen mit den von mir erhaltenen gut übereinstimmten, wurde ich veranlasst zu prüfen, wie viel von den entwickelten Formaldehyddämpfen in der Luft vorhanden blieben, und wie viel sich in die polymeren, angeblich unwirksamen Formen, umwandelten. Grössere Räume hatten sich, wie Pfuhl's Untersuchungen ergaben — es waren bis zu 16 Lampen verwendet worden — als ungeeignet zu diesen Versuchen ergeben. Ich benutzte zu meinen Versuchen einen sehr gut schliessenden eisernen Schrank von 1·60 m Höhe, 1 m Breite und 0·55 m Tiefe, einen Schrank, der also 880 Liter Inhalt fasste und 6·06 qm eiserner Fläche darbot. In der Decke befand sich ein Manometer, doch hatte ich keine Druckdifferenz zu verzeichnen. An jeder Seite befanden sich drei Oeffnungen, eine in der Mitte des Schrankes, eine 30 cm vom Boden und eine in gleicher Entfernung von der Decke. Diese Oeffnungen waren, falls sie nicht gebraucht wurden, luftdicht zu verschliessen.

Zu meinen Versuchen wurde die von Dieudonné angegebene Lampe gefüllt, in Betrieb gesetzt und mit ihrem Ausströmungsrohre in die untere Oeffnung des Schrankes eingeführt. Den Verlust an Dämpfen im Beginne des Versuches reducirte ich, wie besondere Untersuchungen ergaben, dadurch auf ein Minimum, dass ich der Lampe, sobald sich durch ein Zischen das Ausströmen der Dämpfe bemerkbar machte, das Platinnetz einfügte, aber das Dochtrohr noch eine gewisse Zeit erwärmte. Die Temperatur des Zimmers und des Schrankes betrug vor dem Versuche 15° C., während des Versuches erhöhte sich die Temperatur des Schrankes auf 17 bis 18° C. Die Temperatur der Dämpfe, wie sie aus der Lampe ausströmten, betrug 1 cm vor dem Ausströmungsrohr 280° C., die Temperatur des Zimmers blieb während des Versuches constant.

Versuch IA.

Die Lampe wird in Betrieb gesetzt und mit ihrem Ausströmungsrohr in die Oeffnung des Schrankes gesteckt. Verbrannt werden 100 ccm oder 79·342 grm Methylalkohol. Sofort nach dem Verlöschen der Lampe entnehme ich dem Schranke 50 Liter Luft mit Hülfe einer kleinen geaichten Experimentirgasuhr. Zur Entnahme der Luft wurde die obere Oeffnung des Schrankes benutzt, welche mit einem Gummistopfen verschlossen war, durch den ein Glasrohr führte. Das äussere Ende des Glasrohres tauchte in eine mit Wasser gefüllte Flasche ein, der sich zwei gleiche anreihten, als vierte war die mit Ammoniaklösung gefüllte Controlflasche angeschlossen, von welcher ein Rohr zur Gasuhr führte. Das Ansaugen geschah wieder durch eine Wasserstrahlpumpe. Die mit Formaldehyddämpfen geschwängerte Luft trat in die drei Flaschen. Die in denselben enthaltenen 515 ccm Wasser wurden mit 150 ccm titrirter Ammoniaklösung versetzt. In der vierten Flasche erhielt ich auf Zusatz von $AgNO_3$ keine Reaction. Nach der Luftentnahme wurde das in den Schrank eingefügte Glasrohr verschlossen.

120 ccm Mischflüssigkeit verbrauchten 119·4 ccm Oxalsäurelösung, da in Summa 665 ccm Mischwasser vorhanden waren, würden zur Titration dieser Menge 661·68 ccm Oxalsäure erforderlich gewesen sein. Da 10 ccm Ammoniaklösung zur Neutralisation 47·4 ccm Oxalsäure verbrauchen, so ergiebt sich, dass zur Bildung von Hexamethylenamin 14·63 ccm Ammoniaklösung oder 0,1179 grm NH_3 nöthig waren. In 50 Liter waren demnach 0·3121 grm Formaldehyd, in 880 Liter 5·4929 grm. Es waren also 6·92 Proc. des verbrannten Methylalkohols als Formaldehyd in der Luft.

Verbrannt waren 79·342 grm Methylalkohol, die im Durchschnitt 9·31 Procent Formaldehyd hätten geben sollen; es sind also 1·8938 grm Formaldehyd oder 34·48 Procent des vorher vorhandenen Formaldehyds

verloren gegangen, die sich wohl als unlösliches Paraformaldehyd an den Wänden und Boden des Schrankes niedergeschlagen haben.

Versuch I B.

Nach 24 Stunden wurden abermals 50 Liter Luft dem Schranke entnommen. Die Berechnung des Formaldehyds wurde in gleicher Weise geführt. Es ergab sich zur Bildung von Hexamethylenamin ein Verbrauch von 7·79 ccm Ammoniaklösung oder 0·06275 grm NH_3. In den 50 Litern Luft waren jetzt 0·1661 grm Formaldehyd, in 880 Litern 2·9234 grm, woraus sich ergab, dass nach 24 Stunden 2·5695 grm oder 42 Procent des zu Anfang in der Luft verhandenen Formaldehyds verloren gegangen waren.

Versuch II A.

Der Schrank wurde in gleicher Weise gefüllt; ebenfalls wurden sofort nach dem Verlöschen der Lampe 50 Liter Luft, wiederum aus der oberen Oeffnung, dem Schranke entnommen. 100 ccm oder 79·342 grm Methylalkohol gelangten zur Verbrennung. Der Verbrauch der Ammoniaklösung bezifferte sich auf 15·68 ccm, welche 0·1263 grm NH_3 enthalten. Daraus berechnet sich der Gehalt an Formaldehyd in 50 Litern auf 0·3343 grm, in 880 Litern auf 5·8835 grm. Es waren also 7·42 Proc. des verbrannten Methylalkohols als Formaldehyd in der Luft, so dass demnach 25·42 Proc. des Formaldehyds, welches hätte erhalten werden müssen, verloren waren.

Versuch II B.

Nach 2 Stunden wurden dem Schranke abermals 50 Liter Luft und zwar aus der unteren Oeffnung entnommen. Es fand sich bei der Titration, dass 15·65 ccm Ammoniaklösung oder 0·1261 grm NH_3 zur Bildung des Hexamethylenamins verbraucht waren. Durch weitere Rechnung ergab sich, dass in diesen 50 Litern Luft 0·3338 grm Formaldehyd enthalten waren.

Dieses Resultat deckt sich ungefähr mit dem im Versuch II A erhaltenen. Bedenkt man aber, dass schon 2 Stunden verflossen waren und sich in dieser Zeit Formaldehyddämpfe in die polymeren Formen umgewandelt haben dürften, so ergiebt sich, dass wahrscheinlich die Formaldehyddämpfe am Boden dichter sind wie an der Decke.

Versuch III.

Es wurde abermals das Rohr der Lampe in den Schrank eingeführt und wiederum 100 ccm oder 79·342 grm Methylalkohol verbrannt. Nach 24 Stunden wurden durch die Oeffnung in der Mitte des Schrankes 50 Liter Luft entnommen. Es ergab sich, dass zur Hexamethylenaminbildung 8·73 ccm Ammoniaklösung oder 0·07035 grm NH_3 nothwendig

waren. In 50 Litern Luft waren demnach 0·1862 grm, in 880 Litern 3·2771 grm Formaldehyd oder 4·5 Proc. des verbrannten Methylalkohols. Dieses Resultat deckt sich so ungefähr mit dem bei Versuch I B erhaltenen.

Angenommen es wären ursprünglich, entsprechend Versuch I B, 5·4929 grm Formaldehyd gebildet, so sind nach 24 Stunden nur noch 59·66 Procent des erzeugten Formaldehyds in dem Schrank in Gasform vorhanden gewesen.

Letztere drei Versuche waren gleichsam als Controlversuche zu den ersteren beiden angestellt worden.

Zu weiteren Versuchen wurde ein möglichst luftdicht gemachter, innen mit Oelfarbe gestrichener Holzschrank benutzt von 585 Litern Rauminhalt.

Versuch I.

Sofort nach dem Verlöschen der Lampe, mittels welcher 60 ccm Methylalkohol verbrannt waren und deren Ausströmungsrohr in den Schrank hineinragte, wurden 50 Liter Luft dem Schranke entnommen. Es berechnete sich der Gehalt an Formaldehyd in dem Schranke auf 1·0963 grm oder 2·33 Procent des verbrannten Methylalkohols. Nach 24 Stunden waren nach der auf gleiche Weise angestellten Berechnung nur 0·4678 grm oder 42·67 Procent des anfangs in dem Schranke vorhandenen Formaldehyds nachzuweisen.

Versuch II.

100 ccm verbrannten Methylalkohols lieferten nur 5·5571 grm oder 7·01 Procent Formaldehyd, von dem sich nach 24Stunden in dem Schranke nur noch 2·176 grm oder 39·16 Procent nachweisen liessen.

Im Nachstehenden sind die Versuche tabellarisch zusammengestellt.

I. Versuche im Eisenschrank.

Verbrannt werden an Methylalkohol	Es waren im Schranke sofort nach dem Abbrechen des Versuches in grm	Das sind von dem verbrannten Methylalkohol in Procent	Laut früherer Versuche hätten vorhanden sein müssen an Formaldehyd in Procent	Es sind also von dem eigentlich vorhanden sein sollenden Formaldehyd verloren gegangen in Procent	Nach 24 Std. waren noch im Schrank in grm	Nach 2 Stunden in grm	Das sind von dem Anfangs vorhandenen in Procent
100 ccm = 79·34 grm	5·4992	6·92	9·32	34·48	2·5695	—	42
100 „ = 79·34 „	5·8835	7·42	9·32	25·42	—	5·875	—
100 „ = 79·34 „	—	—	—	—	3·2771	—	—

II. Versuche im Holzschrank.

Verbrannt waren an Methylalkohol	In d. Schranke waren sofort nach der Verbrennung grm Formaldehyd	Das sind von dem verbrannten Methylalkohol in Procent	Also gegen den früher erhaltenen Durchschnitt ein Verlust von Procent	Nach 24 Std. waren noch im Schranke grm	Das sind von dem Anfangs vorhanden gewesenen Formaldehyd in Procent
60 ccm = 47·5 grm	1·0963	2·38	70·88	0·4678	42·67
100 ccm = 79·34 grm	5·5571	7	22·8	2·1762	39·16

Als Resultat der bisher angestellten Versuche ergiebt sich:

1. Unter gewöhnlichen Verhältnissen werden bei Verwendung der an sich recht handlichen Dieudonné-Krell'schen Lampe 9·31 Procent des Methylalkohols durch unvollständige Oxydation in Formaldehyd umgewandelt. Bei zu starkem und zu schwachem Drucke (vgl. Versuche I bis IV, S. 13 bis 14) wurde die Ausbeute geringer.

2. In einem gut geschlossenen, eisernen Schranke von 880 Liter Inhalt und 6 qm Oberfläche lassen sich nur 6·92 Procent des verbrannten Methylalkohols als Formaldehyd nachweisen, während bei einem bis dahin noch nicht verwendeten Holzschrank beim ersten Versuche nur 2·38 Proc., beim zweiten dagegen 7 Proc. aufgefunden wurden.

3. In den gut verschlossenen Schränken waren nach 24 Stunden nur noch etwa 41 Proc. des vorher in Gasform vorhandenen Formaldehyds nachweisbar.

4. Meine nur zur Controle angestellten Desinfectionsversuche ergeben dieselben Resultate, welche auch von den übrigen Beobachtern erhalten worden sind.

Die günstigen Desinfectionsresultate, welche von einer Reihe von Autoren mit dem von der Firma E. Schering, Berlin, hergestellten (40 procent.) Formalin erzielt waren, bestimmten mich dazu, in gleicher Weise zu untersuchen, wie viel von dem im Formalin enthaltenen Formaldehyd zur Verwendung kommt. Meine Untersuchung des Formalins ergab einen Gehalt von 39·83 Procent Formaldehyd, somit einen Unterschied von 0·17 grm gegenüber den Angaben der Fabrik, eine Differenz, die in Anbetracht ihrer Kleinheit sowie in Rücksicht auf rechnerische Bequemlichkeit wohl vernachlässigt werden kann.

Versuch I.

Zunächst wurden 25 ccm Formalin in dem gut verklebten Holzschranke von 585 Liter Inhalt über einer Gasflamme zum Verdampfen gebracht.

Sofort nach dem Verdunsten, was sich durch die Glasfenster des Schrankes beobachten liess, wurden zur Berechnung des Formaldehyds 50 Liter Luft dem Schranke entnommen. Daraus liess sich berechnen, dass in dem Schranke 2·8466 grm Formaldehyd vorhanden waren, also nur 28·46 Proc., denn bei vollständiger Ausnutzung hätten sich 10 grm nachweisen lassen müssen. Nach 24 Stunden waren noch 0·695 grm oder 24·42 Proc. von dem anfangs vorhandenen Formaldehyd in dem Schranke zu finden.

Versuch II.

Ein erneuter Versuch ergab nicht viel günstigere Resultate; es wurden in gleicher Weise 50 ccm Formalin verdampft und liessen sich in dem Schranke nur 10·07 grm oder etwa 50 Procent des eigentlich vorhanden sein sollenden Formaldehyds nachweisen. Auf dem Platintiegel blieb als Rückstand ein weissliches Pulver, das sich in Wasser nicht löste (Polymere des Formaldehyds). Nach 24 Stunden waren nur noch 2·563 grm oder etwa 25 Procent von dem anfangs vorhandenen Formaldehyd in dem Schranke zu finden.

Diese ungünstigen Resultate sind wohl darauf zurückzuführen, dass durch die rasche Verdunstung sowie durch die Gasflamme ein zu grosser Procentsatz in Ameisensäure oder in die Polymere umgewandelt worden ist.

Versuch III.

Der nächste Versuch wurde deshalb folgendermassen angestellt: 50 ccm Formalin, mit einem Gehalt von 20 grm Formaldehyd wurden in ein Kölbchen geschüttet, welches in einem mit gesättigter Kochsalzlösung gefüllten Gefäss stand, die im Kochen erhalten wurde. Von diesem Kölbchen gingen 2 Glasröhren aus, von denen die eine mit einer Wasserstrahlpumpe, die andere mit dem Schranke in Verbindung stand. Zwischen der Wasserstrahlpumpe und dem Kölbchen war noch eine Chlorcalciumröhre eingeschaltet, um die Luft zu trocknen. Durch den Luftstrom wurden die in dem Kölbchen entwickelten Dämpfe in den Schrank gejagt. Nach etwa 20 Minuten wurde der Versuch abgebrochen. Es ergab sich, dass 8 ccm Formalin verdunstet waren. In dem Rückstande von 42 ccm liessen sich 9·13 grm Formaldehyd nachweisen, während in demselben etwa 16 grm hätten vorhanden sein sollen.

Sofort nach dem Verlöschen der Flamme und dem Abstellen der Wasserstrahlpumpe wurden dem Schranke 50 Liter Luft entnommen. Die Berechnung ergab, dass die Menge des Formaldehyds in dem Schranke 4·4015 grm betrug, also 1·2015 grm mehr als sich bei der Verdunstung von 8 ccm hätte erwarten lassen. Nach 24 Stunden waren in dem Schranke noch 2·8171 grm oder 64 Procent des anfangs vorhanden gewesenen Formaldehyds nachzuweisen.

Bei diesem Versuche wurden also 4·4015 grm Formaldehyd erhalten, obwohl von 50 ccm Formalin nur 8 ccm verdunstet wurden, die nur 3·2 grm Formaldehyd hätten ergeben sollen. Daraus erhellt, dass das Formaldehydgas schneller entweicht, als das Wasser verdunstet.

Versuch IV.

Als Controlversuch, bei welchem das verdampfte Formaldehyd nicht aufgefangen wurde, diente folgender. Ein Kölbchen wurde mit 50 ccm Formalin, in welchem also 20 grm Formaldehyd vorhanden waren, gefüllt und in gleicher Weise dem Verdunsten ausgesetzt. Nach etwa 20 Min. ergab sich, dass 9 ccm Formalin verdunstet waren. In dem Rückstande von 41 ccm liessen sich 10·8575 grm Formaldehyd nachweisen, also 4·16 grm weniger, als man erwarten musste. Dies Resultat beweist die Richtigkeit des vorigen Versuches.

Während in den beiden bisher angestellten Versuchen nach 24 Stunden nur noch 30 Procent des anfangs vorhandenen Formaldehyds sich nachweisen liessen, wurden bei diesem wie auch allen folgenden Versuchen ungleich günstigere Resultate erlangt. Worin diese Unterschiede beruhen, liess sich nicht genau feststellen, es mag sein, dass die nochmals vorgenommene Prüfung auf die Luftdichtigkeit des Schrankes und die erneute Verklebung desselben, oder auch die Verstopfung der Poren des Schrankes durch die entstehenden unlöslichen Polymeren des Formaldehyds diese günstigen Resultate bewirkt hat. Eine erschöpfende Erklärung vermag ich nicht zu geben.

Versuch V.

Der nächste Versuch wurde in der Weise angestellt, dass ein mit Kochsalzlösung gefülltes Gefäss auf einer constanten Temperatur von 50° gehalten wurde. Es ergaben sich folgende Resultate. In dem 20 ccm haltenden Rückstande fanden sich 7·6598 grm Formaldehyd, während 8 grm hätten vorhanden sein sollen. In dem Schranke waren sofort nach Beendigung des Versuches 8·8468 grm Formaldehyd, in Anbetracht der verdunsteten 30 ccm Formalin also etwa 3 grm zu wenig, d. h. es waren von dem verdunsteten Formalin 73·72 Procent ausgenutzt worden. Nach 24 Stunden waren noch 7·8482 grm Formaldehyd in dem Schranke nachzuweisen, das sind etwa 86 Procent des anfangs vorhanden gewesenen. Verloren wurden bei diesem Versuche nur etwa $3^1/_2$ grm, woraus erhellt, dass bei langsamer Verdunstung die Ausbeute an Formaldehyd aus Formalin eine grössere ist.

Versuch VI.

Noch günstiger stellte sich die Ausbeute heraus, wenn man mittels eines Sprayapparates das Formalin zerstäubte. Es wurde ein derartiger

Apparat mit 50 ccm Formalin gefüllt. 36 ccm wurden zerstäubt. In dem Rückstande liessen sich 5·4 grm Formaldehyd nachweisen, während 5·6 grm hätten vorhanden sein müssen. In den dem Schranke entnommenen 50 Litern Luft wurden nach bekannter Methode 0·962 grm Formaldehyd gefunden, wodurch sich im Schranke die Menge an Formaldehyd auf 11·25 grm berechnet, während 14·6 grm (20—5·4 grm) hätten vorhanden sein sollen. Es sind also für die gasförmige Desinfection 76·53 Procent des Formalins ausgenutzt worden. Nach 24 Stunden waren in dem Schranke noch 9·843 grm Formaldehyd zu finden, das sind etwa 85 Procent von dem anfangs vorhandenen.

Die Methode, durch Besprengen von Tüchern Räume mit Formaldehyd zu füllen, ergab Folgendes.

Versuch VII.

Es wurden zunächst 3 Tücher à 0·4 qm Verdunstungsfläche mit 50 ccm Formalin getränkt und im Schranke aufgehängt. Nach 2 Stunden wurden in dem Schranke 4·085 grm Formaldehyd nachgewiesen; nach 24 Stunden berechnete sich der Gehalt an diesem Gase auf 4·9397 grm.

Versuch VIII.

Ein erneuter Versuch, zu dem die doppelte Menge Formalin verwendet wurde, ergab, dass nach 2 Stunden in der Luft sich 5·9 grm Formaldehyd befanden, nach 24 Stunden dagegen 8·91 grm.

Aus diesen beiden Versuchen geht zur Genüge hervor, dass eine auf diese Art angestellte Desinfection von Räumen viel langsamer vor sich gehen würde und, was den Preis anbetrifft, in Folge der geringen Ausnutzung — denn es werden höchstens 25 Procent des Formalins ausgenutzt — sich bedeutend theurer stellen würde.

Versuch IX.

Es erübrigt noch einen auf folgende Weise angestellten Versuch zu erwähnen. Ein Sandbad wurde zunächst auf etwa 100° C. erhitzt und dann darauf gehalten. In dasselbe wurde eine Platinschale mit 50 ccm Formalin hineingestellt und letzteres bei gerade ausreichender Flamme dem Verdunsten ausgesetzt. Die unter dem Sandbade befindliche Flamme war so klein, dass sie auf die Temperatur des Schrankes keinen Einfluss ausübte und wohl auch nur eine verschwindend geringe Menge Formaldehyd zu Ameisensäure weiter zu oxydiren vermochte. Nach etwa einer Stunde wurde durch Saugwirkung ein Rückstand von 21 ccm entfernt. In diesem liessen sich 4·73 grm Formaldehyd nachweisen, während 8·4 grm hätten vorhanden sein müssen. In dem Schranke waren sofort

nach Beendigung des Versuches 13·321 grm Formaldehyd verhanden, während 20 grm – 4·73 grm = 15·27 grm hätten erhalten werden sollen, so dass also 87·2 Procent verwerthet worden sind. Nach 24 Stunden waren noch 8·8648 grm oder 66 Procent von dem anfangs vorhandenen Formaldehyd nachzuweisen.

Um diese Zeit wurden neue Verbindungen des Formaldehyds bekannt, welche als brauchbarer gepriesen wurden. Das Formaldehyd hat die unangenehme Eigenschaft eines intensiv reizenden und stechenden Geruches und wirkt derartig auf die Schleimhäute, dass schon ein sehr kurzer Aufenthalt in der mit Formaldehyd geschwängerten Luft genügt, um sofort einen Katarrh der oberen Luftwege hervorzurufen. Diese unangenehme Eigenschaft sollte die neue Verbindung nicht haben, ohne dabei etwas von der desinficirenden Wirkung einzubüssen. Im Uebrigen weise ich auf die Vorträge Rosenberg's in Frankfurt sowie auf seine anderen Bekanntmachungen hin. Eines der Präparate, welches unter dem Namen Holzin (blau) in den Handel gebracht ist, besteht, wie auch Prüfungen meinerseits ergeben haben, aus 35 Procent Formaldehyd, 5 Procent Menthol und einer geringen Menge Methylalkohol, um das Menthol in Lösung zu erhalten, und Wasser. Durch das Menthol wird der intensive schleimhautreizende Geruch wesentlich eingeschränkt, und ist meiner Erfahrung nach ein Arbeiten mit dem Holzin weniger unangenehm als mit Formalin.

Der Apparat, welcher verwendet wird, um das Holzin zu verdunsten, ist folgendermassen construirt. Ein Cylindergefäss aus Messing trägt in $^1/_3$ Höhe im Inneren ein Drahtgeflecht. Auf dieses werden über einander mehrere Glühkörper aus Holzkohle gelegt, von denen die obersten angezündet werden. Auf das Cylindergefäss passt ein Blechteller, der mit Asbest gedeckt ist, und auf den die Flüssigkeit gegossen wird. Darnach geht die Formaldehydentwickelung vor sich. Der zu desinficirende Raum wird möglichst luftdicht geschlossen. Auf 1 cbm Raum werden 5 ccm Holzin gerechnet.

Dies Verfahren hat unbestreitbar den Vorzug, dass man mit dem Gas in keine Berührung kommt. Es fragt sich nun, ob die Formaldehydmenge genügend ist, um eine Desinfection zu bewirken, und wie viel sich von dem aus Holzin entwickelten Formaldehyd nachweisen lässt.

5 ccm Holzin wurden auf den Asbestteller gegeben, die Kohle entzündet, der Schrank verschlossen und verklebt. Nach 3 Stunden, diese Zeit ist nöthig, um das Holzin zum Verdunsten zu bringen, wurde dem Schranke in üblicher Weise Luft entnommen und es ergab sich, das etwa 1 grm Formaldehyd in der Luft des Schrankes vorhanden war, während 1·75 grm hätten vorhanden sein sollen, es sind also 57·15 Procent ausgenutzt worden.

I. Versuche mit Formalin.

Versuch	Es wurden verwendet	Art der Verdunstung und Temperatur	In d. Schranke waren sofort an Formaldehyd	Im Rückstand waren an Formaldehyd	Es hätten im Schranke vorhanden sein müssen	Angabe der Ausbeute an Formaldehyd in Gasform	Nach 24 Std. waren noch nachweisbar	Das sind von dem Anfangs vorhandenen noch
I.	25 ccm	über einer Gasflamme im Schranke	2·8466 grm	—	9·77 grm	28·46 Proc.	0·695 grm	24·42 Proc.
II.	50 „	über Gasflamme	10·07 „	—	19·5 „	50 „	2·563 „	25 „
III.	50 „	in einem Wasserbade wurden davon 8 ccm verdunstet	4·401 „	in 42 ccm waren nur 9·13 grm	3·2 „	—	2·8171 „	64 „
IV.	50 „	in einem Wasserbade wurden davon 9 ccm verdunstet	—	in 41 ccm waren 10·8575 grm	—	—	—	—
V.	50 „	bei 50° C. dem Verdunsten ausgesetzt im Wasserbade	8·8468 „	in 20 ccm waren 7·6598 grm	12·3402 grm	71·7 Proc.	7·8482 „	86 Proc.
VI.	50 „	mittels Sprayapparates bei Zimmertemp. zerstäubt 36 ccm	11·25 „	in 14 ccm waren 5·3 grm	14·7 „	76·53 „	9·843 „	85 „
VII.	50 „	auf 3 Tücher gegossen bei Zimmertemp. verdunstet	nach 2 Std. 4·085 grm	—	20 „	25 „	4·937 „	—
VIII.	100 „	auf 6 Tücher gegossen bei Zimmertemp. verdunstet	5·9 „	—	40 „	25 „	8·91 „	—
IX.	50 „	im Sandbade von 100° dem Verdunsten ausgesetzt	13·32 „	in 21 ccm Rückstand waren 4·73 grm	15·27 „	87·2 „	8·86 „	66 Proc.

II. Versuche mit Holzin.

Verdunstet wurden	Nach 3 Std. waren in dem Schranke	Es hätten vorhanden sein müssen	Nach 24 Std. waren in dem Schranke	Das sind von dem Anfangs vorhandenen CH_2O	Gesammtausbeute
5 ccm	1 grm CH_2O	1·75 grm	nur Spuren	—	60 Proc.
15 „	4·2 „ „	5·25 „	3·12 grm	74·3 Proc.	80 „

Bei einem zweiten Versuch wurden auf den Asbestteller 15 ccm Holzin gegossen und 9 Glühkörper verbraucht. Nach 3 Stunden berechnete sich der Gehalt an Formaldehyd in dem Schranke auf 4·2 grm, während bei vollständiger Ausnutzung 5·25 grm hätten vorhanden sein müssen, es sind also 80 Procent des Holzins ausgenutzt worden. Nach 24 Stunden waren noch 3·12 grm Formaldehyd in dem Schranke nachweisbar, das sind 74·3 Procent von dem anfangs vorhandenen.

Fasse ich die Resultate der zuletzt angestellten Versuche zusammen, so ergeben sich vorstehende Tabellen.

Alle bisherigen Versuche waren in einem kleinen Raume angestellt worden, und fragte es sich nun, ob die Vertheilung des Formaldehyds in in grösseren Räumen eine gleiche sei. Zu diesem Zwecke wurde ein Zimmer von 55 cbm Rauminhalt benutzt. In demselben wurden, um zugleich die Desinfectionskraft des Holzins zu prüfen, Typhusbacillen und Milzbrandsporen in der verschiedensten Weise vertheilt. Letztere waren an Seidenfäden, erstere an Leinwandläppchen angetrocknet. Sie wurden gelegt: 1. in eine Mauerritze, die $^1/_2$ m lang, 2 mm breit und 8 mm tief war; 2. auf einen 1 m hohen Tisch, theils unbedeckt, theils bedeckt mit sterilem Schreibpapier, theils bedeckt von 2, 4, 6 Schichten starken Flanells, welchen auf 2 qcm 27 Kettenfäden und 17 Einschlagfäden hatte; 3. unter eine 1 m hohe Wachstuchumhüllung, welche $^1/_4$ m vom Boden abstand; 4. unter einen $^1/_4$ m hohen Glaskasten von $^1/_4$ m Seite, der ohne merkliche Lücke auf dem Tische aufstand; 5. auf einen $2^1/_4$ m hohen Schrank, theils offen, theils von sterilem Schreibpapier bedeckt; 6. auf den Fussboden, bedeckt und offen; 7. in ein an die Wand geklebtes Couvert.

Versuch I.

250 ccm Holzin wurden dem Verdunsten ausgesetzt. Das Zimmer, dessen Fenster sowie alle merklichen Oeffnungen sorgfältig verklebt waren, wurde geschlossen und ausserdem die Thür noch ringsum mit starkem Papier verklebt. Nach 3 Stunden wurden dem Raume, mittels einer durch das Schlüsselloch gesteckten Kupferröhre 100 Liter Luft entnommen. Die Berechnung ergab, dass in dem Raume 53·5 grm Formaldehyd, d. h.

über 1 grm auf den Cubikmeter Luftraum, waren, das sind etwa 66 Proc. von dem, welches eigentlich hätte vorhanden sein sollen. Nach 24 Stunden wurden abermals 100 Liter Luft dem Zimmer entnommen und berechnete sich jetzt der Gehalt an Formaldehyd in dem Raume auf 32·43 grm, das sind etwa 60 Procent von dem anfangs vorhanden gewesenen. Nun wurde das Zimmer geöffnet. Seidenfäden wie Leinwandläppchen wurden zunächst in dünne Ammoniaklösung getaucht, dann in sterilem Wasser nachgewaschen. Die Typhusbacillen wurden in Gelatine gethan und zu Platten ausgegossen, die Milzbrandsporen in Bouillon gelegt. Letztere zeigten überall Wachsthum, während die Typhusbacillen nicht ausgewachsen waren, mit Ausnahme der 6 Proben, welche unter den verschiedenen Schichten des Baumwollenflanells gelegen hatten. Die in gleicher Weise behandelten Controlculturen zeigten überall lebhaftes Wachsthum.

Versuch II.

Bei einem zweiten Versuche gelangten 375 ccm Holzin zur Verwendung. Die Mikroben waren in gleicher Weise vertheilt wie bei Versuch I. Die Luftentnahme nach 3 Stunden ergab, dass in dem Raume sich 111·54 grm Formaldehyd befanden, also 2 grm auf den Cubikmeter, das sind circa 77 Procent von dem, welches eigentlich hätte vorhanden sein sollen. Nach 24 Stunden waren in der Luft des Zimmers noch 81·025 grm oder 74 Proc. von dem anfangs vorhandenen. Die Typhusbacillen erwiesen sich sämmtlich als abgestorben. Von den ausgelegten Milzbrandsporen waren nur diejenigen getödtet, welche offen der Wirkung des Formaldehydgases ausgesetzt gewesen waren. Die Controlen zeigten überall eine lebhafte Entwickelung.

Versuch III.

Es wurden 500 ccm Holzin auf dem Asbestteller gegossen. Als Mikroben wurden nur an Seidenfäden getrocknete Milzbrandsporen benutzt. Nach 3 Stunden ergab die Entnahme der Luft, dass in dem Raume 146·34 grm Formaldehyd waren, d. h. 2·66 grm auf den Cubikmeter, das sind circa 84 Procent von dem, welches eigentlich vorhanden sein sollte. Von dieser Menge liessen sich nach 24 Stunden noch 108·36 grm oder 74 Procent nachweisen. Von den dem Gase ausgesetzten Milzbrandsporen zeigten nur die Wachsthum, welche unter der vier- und sechsfachen Schicht des baumwollenen Flanells gelegen hatten, alle übrigen waren abgetödtet.

Es fragte sich nun, wie sich das aus Formalin erzeugte Formaldehyd in grösseren Räumen verhielte. Da mir zu diesen Versuchen ein besonderer Apparat nach Trillat,[1] der mit diesem Verfahren sehr gute Resultate er-

[1] Trillat, Essai de désinfection par les vapeurs de formaldéhyde. *Annales de l'Institut Pasteur.* Mai 1896.

zielte, nicht zur Verfügung stand, so benutzte ich den Autoclaven (Münke, Berlin) des hygienischen Institutes zu Jena. Derselbe fasst ca. 5 Liter Inhalt, an seinem Deckel befindet sich ein Manometer, eine Röhre für ein Thermometer und ein Ausströmungsrohr; an letzteres liess ich eine Verlängerung von gleich starkem Kupferrohr anfügen. Dieser Apparat entspricht also dem von Trillat vollständig. Zur Füllung des Apparates wird ebenfalls nach Trillat's Vorschrift Formalin verwendet, zu welchem für je ein Liter noch 200 grm Calciumchlorid und 400 ccm Wasser zugesetzt werden. Durch diesen Zusatz soll die Polymerisation des Formaldehyds beim Erhitzen verhindert werden. Dies Präparat wurde von Trillat Formochloral genannt. Das von mir verwendete Formochloral enthielt etwa 25 Procent Formaldehyd. Soll desinficirt werden, so wird der mit Formchloral beschickte Apparat erhitzt, bis das Manometer einen Druck von 3 Atmosphären anzeigt, dann wird das Ventil vorsichtig geöffnet und das Formaldehyd strömt in starkem Strome aus. Nach Trillat genügt etwa 1 Liter Formochloral zur Desinfection von 200 cbm Raum.

Zu meinen Versuchen benutzte ich wieder das Zimmer von 55 cbm Rauminhalt. Die Thür des Zimmers wurde wie früher sorgfältig verklebt und der Apparat so aufgestellt, dass das Ausströmungsrohr durch das Schlüsselloch in das Zimmer hineinragte.

Versuch I.

Der Apparat wurde mit 400 ccm Formochloral mit einem Gehalt von 100 grm Formaldehyd gefüllt. Beim Abbrechen des Versuches zeigte sich nur ein verschwindender Rückstand im Autoclaven. Die in bekannter Weise angestellte Berechnung ergab, dass sich in dem Raume ungefähr 65 grm, d. h. 65 Procent des benutzten Formaldehyds befanden. Von diesem liessen sich nach 24 Stunden noch 44 grm oder ca. 70 Procent nachweisen.

Versuch II.

Der Apparat wurde mit 500 ccm Formochloral = 125 grm Formaldehyd beschickt. Nach 20 Minuten langem Ausströmen der Dämpfe wurde der Apparat ausser Betrieb gesetzt. Es ergab sich ein Rückstand von 130 ccm, in welchem sich durch Titration mittels Salzsäure an Stelle der Oxalsäure 16·53 grm Formaldehyd nachweisen liessen. In der Luft des Raumes waren, sofort nach Beendigung des Versuches, ca. 76 grm Formaldehyd, von welchem nach 24 Stunden noch 56 grm = 72·87 Procent zu finden waren. Die Ausbeute des als Gas vorhandenen Formaldehyds betrug somit ungefähr 76 grm = 70 Procent von den 108·47 grm, welche eigentlich hätten erhalten werden sollen. Der Verlust wird noch um einiges geringer, wenn man bedenkt, dass durch die Oeffnung des Autoclaven eine bestimmte Menge

Gas entwichen ist, ehe durch Zusatz einer Ammoniaklösung die Umwandlung des Formaldehyds in unlösliches Hexamethylenamin vor sich gehen konnte.

Versuch III.

Bei diesem Versuche wurden in den Autoclaven 800 ccm Formochloral = 200 grm Formaldehyd gefüllt. 40 Minuten dauerte das Ausströmen der Dämpfe. Vorsichtig und nur ein wenig wurde nach Abbrechen des Versuches der Deckel gehoben und sofort eine bestimmte Menge Ammoniaklösung in den Autoclaven gegossen. In dem Rückstande liessen sich 34·2 grm Formaldehyd nachweisen. In dem Zimmer fanden sich sofort nach Beendigung des Versuches 148·06 grm Formaldehyd vor, von welchem nach 24 Stunden noch 114·29 grm = 77·19 Procent vorhanden waren. Bei diesem Versuche betrug also die Menge des gasförmigen Formaldehyds 148·06 grm, während bei vollständiger Ausnutzung sich 167·8 grm hätten nachweisen lassen sollen, es sind also 88·12 Procent ausgenutzt worden.

Versuch IV.

Es wurden Milzbrandsporen und Typhusbacillen in gleicher Weise wie bei früheren Versuchen in dem Zimmer vertheilt; der Apparat wurde mit 500 ccm Formochloral = 125 grm Formaldehyd beschickt. In dem Rückstand waren 16 grm Formaldehyd nachweisbar, während sofort nach Beendigung des Versuches in der Luft 84·57 grm, das sind pro Cubikmeter $1^1/_2$ grm Formaldehyd, vorhanden waren, von welchem sich nach 24 Stunden noch 61 grm = 72 Procent nachweisen liessen.

Die Mikroben wurden in gleicher Weise wie früher behandelt, d. h. mit schwachem Ammoniakwasser, dann mit sterilisirtem, destillirtem Wasser ausgewaschen und ergab es sich, dass die angelegten Typhusplatten vollständig steril blieben, während die Milzbrandsporen überall Wachsthum zeigten. Die angelegten Controlculturen hatten sich gut entwickelt.

Versuch V.

In gleicher Weise waren Mikroben in dem Zimmer vertheilt. Der Autoclav wurde mit 840 ccm Formochloral beschickt, welches nur 24·1 Proc. Formaldehyd enthielt. In dem Rückstande berechnete sich der Gehalt an Formaldehyd auf 64·48 grm. Sofort nach Abbrechen des Versuches liessen sich im Zimmer 134 grm Formaldehyd nachweisen, auf 1 cbm also $2^1/_2$ grm, von welcher Menge nach 24 Stunden noch 76 Procent vorhanden waren. Die Typhusbacillen waren überall abgestorben, während die angelegten Controlculturen lebhaftes Wachsthum zeigten. Von den Milzbrandsporen hatten sich nur diejenigen entwickelt, welche unter der vier- und sechsfachen Schicht des baumwollenen Flanells lagen, doch zeigten unstreitig auch diese eine gehemmte Entwickelung.

An diese Versuche wurde noch ein der Praxis angehörender angeschlossen. In dem Portierraum der Z.-Fabrik, welcher zugleich als Centralstelle für die Telephonverbindungen innerhalb der Fabrik dient, hatte längere Zeit ein Tuberculöser gelebt. Der zu desinficirende Raum ist 35 ^{cbm} gross; in ihm befanden sich ein Tisch mit Schublade, ein Vorhang, hinter welchem sich der Telephonapparat (Schrank) befand, verschiedene Stühle und ein Sessel. Zur Controle der Desinfection wurden Typhusbacillen an Leinwandläppchen, Milzbrandsporen an Seidenfäden angetrocknet und Tuberkelbacillen in Stückchen Reincultur in verschiedener Höhe in dem Zimmer vertheilt, ferner wurden inficirte Läppchen, Fäden, wie Tuberkelbacillen zwischen Sitz und Lehne des Sessels eingeklemmt. Typhusbacillen und Milzbrandsporen wurden auch in den gut verschlossenen Telephonschrank hineingelegt.

Abends 7 Uhr wurde der Autoclav mit 800 ^{ccm} Formochloral = 200 ^{grm} Formaldehyd gefüllt und in Betrieb gesetzt. Nach meinen früheren Versuchen wurden dadurch 160 ^{grm} Formaldehyd entwickelt, d. h. auf 1 ^{cbm} Raum kommen etwa 5 ^{grm}. Nach 12 Stunden wurde das Zimmer geöffnet und die Typhusbacillen wie Milzbrandsporen in gleicher Weise wie bei den früheren Versuchen behandelt, die Tuberkelbacillen wurden mit etwas Bouillon angefeuchtet und Meerschweinchen unter die Haut gespritzt, ferner wurden von dem den Vorhang haltenden Brette, sowie von dem Vorhange selbst Staubproben entnommen, dieselben in Gelatine gethan und zu Platten ausgegossen. Die Typhusbacillen und Milzbrandsporen, welche in dem Schranke eingeschlossen waren, hatten sich ungestört entwickelt, die Milzbrandsporen, welche zwischen dem Sitze und der Lehne des Sessels eingeklemmt gewesen waren, zeigten gleichfalls eine, wenn auch unstreitig gehemmte Entwickelung, während die in gleicher Weise in den Sessel eingeklemmten Typhusbacillen, wie sämmtliche übrige Mikroben und die Staubproben sich als steril erwiesen. Die Meerschweinchen, welche mit den dem Formaldehydgas ausgesetzt gewesenen Tuberkelbacillen geimpft waren, erfreuen sich zur Zeit — es sind bis jetzt 15 Wochen verflossen — eines völlig ungestörten Wohlbefindens.

Nach diesem Ergebnisse ist die Desinfection des Raumes als gelungen zu bezeichnen. Nur ein Uebelstand ist zu bemerken. Ein Aufenthalt in dem Raume war für einen Tag nach dem Versuche, obwohl die Fenster und Thüre geöffnet, wie auch Ammoniak gesprengt war, sehr erschwert, denn das Formaldehyd bewirkte, wie schon früher bemerkt, sofort einen Katarrh der oberen Luftwege und heftigen Hustenreiz.

Eine Uebersicht der letzten Versuche geben folgende Tabellen (S. 33):

I. Versuche mit Holzin (Rosenberg).

Verdunstet wurden	Es müssten an Formaldehyd vorhanden sein	Nach 3 Std. waren in dem Zimmer	Das sind von dem eigentlich vorhanden sein sollenden Formaldehyd	Nach 24 Std. waren im Zimmer	Das sind von dem Anfangs vorhandenen	Auf 1 cbm Raum kommen an Formaldehyd am Anfang	Desinfectionsergebnisse
250 ccm	87·5 grm	53·5 grm	66 Proc.	32·43 grm	60 Procent	1 grm	Milzbrand überall lebend (+) Typhus abgestorben (—), mit Ausnahme der unter der 4- und 6fachen baumwollenen Schicht.
375 „	142·75 „	111·54 „	77·7 „	81·02 „	74 „	2 „	Milzbr. nur die offen hingelegten abgestorben. Typhus sämmtlich abgestorben.
500 „	175·0 „	146·34 „	83 „	108·36 „	74 „	2·6 grm	Milzbrand abgestorben, mit Ausnahme der unter der 4- u. 6-fachen Schicht gelegenen Sporen.

II. Versuche mit Formochloral.

Der Apparat enthielt Formochloral und darin an Formaldehyd	In dem Rückstande waren an Formaldehyd	In dem Zimmer waren sofort nach Abbrechen des Versuch.	Es hätten eigentlich vorhanden sein sollen	Von dem verwendeten Formaldehyd sind also in Gasform nachweisbar	Nach 24 St. waren noch nachweisb. an Formaldehyd	Das sind von dem Anfangs vorhandenen	Auf 1 cbm Raum kommen	Ergebniss der Desinfection
400 ccm = 100 grm	nur Spuren	65 grm	100 grm	65 Proc.	44 grm	70 Proc.	1·1 grm	—
500 „ = 125 „	16·53 grm	76 „	108·47 grm	ca. 70 „	56 „	72·8 „	1·4 „	—
800 „ = 200 „	32·2 „	148·06 grm	167·8 „	88·12 „	114·29 grm	77·19 „	2·6 „	—
500 „ = 125 „	16 „	85 „	109 „	77·98 „	61 „	72 „	1·6 „	Typhus abgestorben, Milzbr. lebd.
840 „ = 203 „	49·48 „	134 „	153·52 „	87·3 „	102 „	76 „	2·5 „	Typhus abgestorben, Milzbrand abgestorben, mit Ausnahme der unter 4- u. 6-facher Baumwollenschicht liegenden.

Die Tabellen zeigen, dass im Durchschnitt etwa 76 Procent des Holzins gegen 77·68 Procent des Formochlorals ausgenutzt werden, ferner, dass nach 24 Stunden bei den Versuchen mit Holzin sich noch 69·3 Procent, bei denen mit Formochloral noch 73·8 Procent nachweisen lassen.

Zu obigen Zahlen ist jedoch noch zu bemerken, dass das in den Apparat gegebene Holzin vollständig verdunstet wird, während bei dem Formochloral gewöhnlich ein Rest in dem Autoclaven bleibt. Dieser Rest enthält aber nicht mehr 25 Procent Formaldehyd, sondern weniger, da das Aldehyd rascher verdunstet als Wasser. Es tritt also mehr Formaldehyd in das Zimmer ein, als der verdunsteten Menge Flüssigkeit entspricht, in Folge dessen ist die Zahl 77·68 Procent eigentlich zu hoch.

Als Resultat aus der ganzen Reihe der Versuche ergiebt sich ungefähr Folgendes:

I. Beim Gebrauch der von Dieudonné angegebenen Lampe in dem Schranke von ca. 1 ^{cbm} Rauminhalt:

1. Unter gewöhnlichen Verhältnissen werden gegen 9 Procent des Methylalkohols durch unvollständige Oxydation in Formaldehyd umgewandelt.

2. Im gut verschlossenen Schranke lassen sich nur etwa 7 Procent des verbrannten Methylalkohols als Formaldehyd wiederfinden.

3. Nach 24 Stunden sind von dem Anfangs vorhandenen Formaldehyd nur noch 41 Procent nachweisbar.

4. Die von mir mit der Lampe angestellten Desinfectionsversuche weichen nicht von denjenigen ab, welche sich bei den Bearbeitungen Anderer herausgestellt haben. Es stellte sich heraus, dass für einen Raum von 1 ^{cbm} Inhalt schon 3·8 ^{grm} Formaldehyd genügen, um Cholera-, Diphtherie-, Typhusbacillen, Bact. coli, Streptokokken abzutödten. Um diese Menge Formaldehydgas zu erzeugen, muss die Lampe mit 60 ^{ccm} Methylalkohol gefüllt werden. Um Milzbrandsporen abzutödten, ist etwa die doppelte Menge erforderlich.

II. Die Lampen, welche durch unvollständige Verbrennung des Methylalkohols Formaldehyd erzeugen, stehen an Ausbeute sowohl, wie an praktischer Brauchbarkeit und Billigkeit der anderen Methode, welche das Formaldehyd aus Formalin entwickelt, nach. Denn 1 Liter gewöhnlichen Methylalkohols, welcher in der Praxis verwendet werden würde, kostet 1·70 Mk. Aus meinen Versuchen ergiebt sich, dass zur Desinfection von 1 ^{cbm} 60 ^{ccm} Methylalkohol nöthig sind, wodurch sich der Preis der Desinfection pro Cubikmeter auf 10·2 Pf. stellt. Zur Herstellung der gleichen

Menge Formaldehyd aus Formalin genügen 20 ccm. Der Preis eines Liters Formalin beträgt 4·50 Mk., 20 ccm würden demnach nur 9 Pf. kosten. Ist der Raum auf Milzbrand verdächtig, würde sich die Desinfection doppelt so theuer stellen.

III. Zur Desinfection kleinerer Räume, wie Schränke u. s. w., ist die einfachste und beste Methode die, das Formalin durch einen Sprayapparat in denselben zu zerstäuben. Für grössere Räume wie Zimmer ist als brauchbarste Art der Desinfection die mittels des von Trillat angegebenen Apparates zu verzeichnen: 1. weil sie möglichst grosse Ausnutzung mit Billigkeit vereint; 2. weil der Apparat ausserhalb der zu desinficirenden Räume aufgestellt werden kann, wodurch man mit dem Formaldehyd in keine Berührung kommt; 3. weil man so ganze Wohnungen mit demselben zu desinficiren vermag, ohne die Räume öffnen zu müssen, denn genügt die den Autoclaven fassende Menge Formochloral nicht, so braucht man ihn nur von Neuem zu füllen und kann weitere, unbegrenzte Mengen von Formaldehyd in die Räume hineinjagen.

IV. Um sicher zu sein, dass der Raum von nicht sporenhaltigen Bacillen befreit wird, muss auf 1 cbm Raum, wie aus der Tabelle S. 385 hervorgeht, 1·6 grm Formaldehyd gerechnet werden. Bei dieser Menge werden selbst unter sechsfacher Schicht baumwollenen Flanells liegende Typhusbacillen abgetödtet, jedoch dringt das Formaldehyd in gut schliessbare Schränke in einer zur Desinfection genügenden Menge nicht ein. Die Ausnutzung des Formochlorals beträgt durchschnittlich 77·68 Procent. Es würden demnach pro Cubikmeter Raum 8·2 ccm Formochloral gebraucht werden, doch ist es angebracht, pro Cubikmeter 10 ccm zu verwenden, denn in dem Rückstand ist der Gehalt an Formaldehyd ein geringerer, da, wie aus früheren Versuchen hervorgeht, das Formaldehyd bedeutend schneller als das Wasser verdunstet.

V. Um sporentragende Mikroben zu tödten, die offen oder leicht bedeckt (doppelte Flanellschicht) daliegen, ist pro Cubikmeter Raum 2·5 grm Formaldehyd = 13 ccm Formochloral — rund 15 ccm — erforderlich.

VI. Die Desinfectionsleistung des Holzins ist der durch Versprayen des Formalins und der nach der Trillat'schen Methode erhaltenen ungefähr gleich. Mit dem Uebelstande ist allerdings zu rechnen, dass ein Apparat nur zur Verdunstung höchstens eines Liters Holzins genügt, zur Desinfection grosser Räume also mehrere Apparate verwendet werden müssen. Um einen Cubikmeter Raum von nicht sporenhaltigen Bacillen zu befreien, sind 1·6 grm Formaldehyd (vgl. S. 33) = 6·1 = rund 7 ccm Holzin erforderlich, eine Menge, die sich mit der von Rosenberg angegebenen deckt.

Zur Abtödtung von offen oder leicht bedeckt liegenden Milzbrandsporen genügten uns 2·6 grm Formaldehyd im Cubikmeter; dasselbe entspricht 10 ccm Holzin.

Es erscheint einigermassen verwunderlich, dass trotz der vielen Desinfectionsversuche, die von den verschiedensten Autoren seit dem Bekanntwerden des Mittels angestellt worden sind, Niemand sich damit beschäftigt hat, nachzuweisen, wie viel wirksames Formaldehyd bei den bis jetzt gebräuchlichen Methoden denn eigentlich in der Luft enthalten ist; ebenso auffällig ist die Thatsache, dass Lampen erfunden, Apparate construirt und in Betrieb gegeben sind, ohne dass man über ihre chemische Leistungsfähigkeit auch nur annähernd unterrichtet war. Es fehlte also gewissermassen die Basis für die Desinfection mit Formaldehyd. Ich bin daher der Anregung des Hrn. Prof. Dr. Gärtner gern gefolgt, diese Unterlagen in etwas wenigstens zu schaffen.

Es sei mir noch gestattet, Hrn. Hofrath Prof. Dr. Gärtner und Hrn. Prof. Dr. L. Wolff meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die werthvolle und lehrreiche Unterstützung bei dieser Arbeit.